

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 601 391 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93118937.7

(51) Int. Cl.⁵: **C03C 3/06**

(22) Anmeldetag: 24.11.93

(30) Priorität: 07.12.92 DE 4241152

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.94 Patentblatt 94/24(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT(71) Anmelder: Patent-Treuhand-Gesellschaft für
elektrische Glühlampen mbH
Hellabrunner Strasse 1
D-81543 München(DE)(72) Erfinder: Weiss, Werner, Dr.
Ulmenweg 26
D-86391 Stadtbergen(DE)
Erfinder: Wagner, Gerhard, Dr.
Termerweg 14
CH-3900 Brig(CH)

(54) Dotiertes Quarzglas und daraus hergestellte Gegenstände.

(57) Das erfindungsgemäße weiche Quarzglas enthält mit Boroxid in einer Gesamtmenge bis zu 0,8 Gew.-% stöchiometrische Verbindungen von Erdalkalioxiden

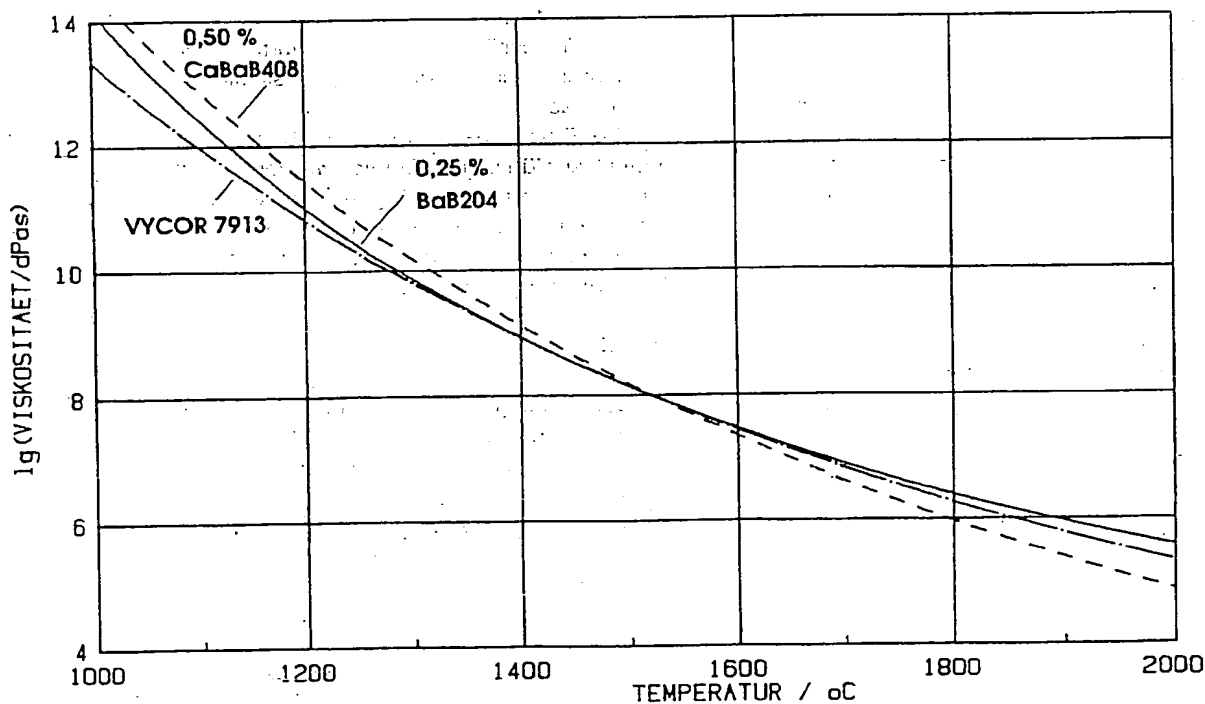


FIG. 1

Die Erfindung geht aus von einem dotierten Quarzglas entsprechend dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Sie betrifft außerdem auch Gegenstände, die aus diesem Quarzglas hergestellt sind, beispielsweise Hüllkolben von minderbelasteten Lampen.

Es handelt sich bei dem erfindungsgemäßen Quarzglas um ein sogenanntes "weiches" Quarzglas. Darunter wird ein Quarzglas mit niedrigerer Viskosität als der von reinem Quarzglas verstanden. Denn für manche Anwendungszwecke ist zwar die sehr geringe thermische Ausdehnung von Quarzglas wünschenswert, ohne daß jedoch Wert auf eine hohe thermische Belastbarkeit gelegt wird, die immer mit einer hohen Viskosität verbunden ist. Der Vorteil der weichen Quarzgläser ist dabei, daß ihre Verarbeitung einfacher und energiesparender erfolgen kann als dies bei hochviskosen Quarzgläsern der Fall ist. Üblicherweise werden die Eigenschaften weicher Quarzgläser dadurch erzielt, daß das hochreine Quarzglas (Reinheit des Ausgangsmaterials 99,99 mol-% SiO_2) mit geringen Mengen von Alkalioxiden und Erdalkalioxiden sowie zusätzlichen Beimengungen von Al_2O_3 , TiO_2 und/oder ZrO_2 dotiert wird (EP-PS 19 327). Mit einer ausgewogenen Mischung dieser Komponenten kann mittels einer geringen Beimengung (<0,5 mol-%) ein ähnliches Viskositätsverhalten erzielt werden, wie es das bekannte, erheblich höher dotierte Vycor-glas zeigt, das neben Alkalioxiden 3 % B_2O_3 , Rest SiO_2 , enthält.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Quarzglas mit geringer Viskosität bereitzustellen, das sich problemlos weiterverarbeiten läßt.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den Unteransprüchen.

Der Nachteil des vorbekannten Quarzglases ist, daß Alkalioxide bei hohen Temperaturen der Glas-schmelze zum Ausdampfen neigen, also beim Verarbeiten in der Flamme zäher werden. Ferner führen Alkalioxid-Gehalte bei bestimmten Anwendungen zu Problemen, z.B. wenn es auf hohe Reinheit oder elektrische Isolation ankommt. Beispielsweise können dadurch in Zusammenhang mit der Herstellung von Hüllgefäßen für Entladungslampen schädliche Verunreinigungen des Plasmas und bei hochbelasteten Glühlampen Querentladungen durch Alkali-Ionen-Ladungsträger auftreten.

Das erfindungsgemäße Quarzglas verwendet nur noch einen sehr geringen Anteil an Alkalioxiden, nämlich weniger als ein Drittel der restlichen Dotierstoffe. Insbesondere kann auf Alkalioxide ganz verzichtet werden. Ein derartiges Quarzglas zeigt sogar die besten Eigenschaften für die Herstellung von Lampen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß es auf die Kombination von Erdalkalioxiden (E.A.-Oxide) und Boroxid ankommt. Sowohl E.A.-Oxide als auch Boroxid setzen die Viskosität des Quarzglases herab. Der Vorteil der Kombination aus beiden Arten von Oxiden ist, daß das Boroxid der von den E.A.-Oxiden verursachten erhöhten Kristallisationsneigung des Quarzglases entgegenwirkt. Ein besonderer Vorteil wird dadurch erreicht, daß beide Komponenten als eine einzige Verbindung, also in einem stöchiometrischen Verhältnis, zugegeben werden, vorteilhaft als ein bzw. auch mehrere E.A.-Borate. Auf diese Weise lassen sich Überschüsse an freiem B_2O_3 vermeiden. Dadurch wird erreicht, daß bei der Herstellung keine Verluste an Dotier-substanz durch Verdampfen von B_2O_3 auftreten können, was eine unerwünschte Erhöhung der Viskosität mit sich brächte. Die Kristallisationsbeständigkeit derartiger Gläser ist ähnlich der des vorbekannten dotierten Quarzglases.

Als besonders geeignet haben sich Borate des Calcium, Barium, Strontium und/oder Magnesium erwiesen. Vorteilhaft ist eine Gesamtdotiermenge von bis zu 0,8 Gew.-%. Größere Mengen sind wegen der zunehmenden Kristallisationsneigung weniger geeignet. Der Mindestgehalt beträgt 0,05 Gew.-%. Kleinere Mengen bewirken keine ausreichende Viskositätsniedrigung mehr.

Zur besseren Verarbeitbarkeit des Quarzglases können auch andere Dotierstoffe in geringen Mengen (typisch 0,1 Gew.-%) beigelegt sein, insbesondere Al_2O_3 . Die Erfindung wird anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen Figuren 1 bis 3

die Viskosität mehrerer dotierter Quarzglas-schmelzen im Vergleich zur Viskosität von Vycor-Glas.

Die Eigenschaften mehrerer besonders bevorzugter Ausführungsbeispiele werden nachfolgend näher erläutert. In den Figuren ist der dekadische Logarithmus der Viskosität (in Dezi-Pascal-Sekunden (dPas)) als Funktion der Temperatur (in °C) für mehrere Gläser aufgetragen.

Beispiel 1

Das Quarzglas besteht aus 0,25 % BaB_2O_4 (entsprechend einem oxidischen Aufbau $\text{BaO} \times \text{B}_2\text{O}_3$), Rest SiO_2 mit einer Reinheit von 99,99 %. Dieses Glas (durchgezogene Kurve) ähnelt in bezug auf den Viskositätsverlauf sehr stark dem Vycorglas (strichpunktierte Kurve). Kristallisationen treten zwar auf, jedoch nur im Bereich 1200-1500 °C, der bei der Herstellung schnell durchfahren wird und somit nicht nachteilig für das Produkt ist. Wenn dieses Produkt der Hüllkolben einer Lampe (Glühlampe oder Entladungslampe) mit Temperaturen unter 1000 °C ist, so ist die Kristallisationsnei-

gung für etliche 100 Stunden an Luft unterbunden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist $0,6 \times 10^{-6}/K$.

Beispiel 2

Das Quarzglas besteht aus 0,5 % $BaCaB_4O_8$ - (entsprechend einem oxidischen Aufbau $BaO \times CaO \times 2B_2O_3$), Rest SiO_2 . Dieses Glas ist etwas "kürzer", wie Fig. 1 (gestrichelte-Kurve) zeigt.

Beispiel 3

Das Quarzglas besteht aus 0,15 % BaB_2O_4 - (oxidischer Aufbau $BaO \times B_2O_3$), Rest SiO_2 . Diese Dotierung bewirkt einen Viskositätsverlauf knapp oberhalb dem von Vycor, mit einer etwas höheren Entspannungstemperatur (Fig. 2). Beim Kristallisationsversuch zeigt das Glas eine nur sehr schwache Entglasung. Diese Kristallisationsneigung ist sogar geringer als bei Vycor.

Beispiel 4

Außer dem Metaborat (Diborat) des Bariums (Beispiele 1 und 3) ist auch das Tetraborat BaB_4O_7 (oxidischer Aufbau $BaO \times 2B_2O_3$) geeignet.

Weitere Beispiele

Geeignete Erdalkalioxide neben Bariumborat sind weiterhin vor allem Metaborate oder Tetraborate des Calciums, Strontiums, Magnesiums und deren Mischborate, insbesondere Mischborate mit Bariumborat entsprechend Beispiel 2. In Figur 3 sind die Viskositäten von weiteren besonders geeigneten dotierten Quarzglasschmelzen dargestellt. Im einzelnen beträgt der Dotierungsgehalt des Quarzglases dabei

- 0,50 % ($CaO \times MgO \times BaO \times 3B_2O_3$)
- 0,45 % ($CaO \times BaO \times 2B_2O_3$)
- 0,50 % ($CaO \times B_2O_3$)

Weitere Stoffe, die in geringen Mengen zugesetzt sein können, sind z.B. Al_2O_3 und Alkalioxide. Letztere jedoch in einer Gesamtmenge, die höchstens einem Drittel der Gesamtmenge an Erdalkalioxiden und Boroxid entspricht.

Hier beschriebene Gläser haben sich bis zu einer maximalen Einsatztemperatur von ca. 900 °C bewährt.

Das weiche Quarzglas enthält bevorzugt stöchiometrische Verbindungen von Erdalkalioxiden mit Boroxid in einer Gesamtmenge bis zu 0,8 Gew.-%. Eine bevorzugte Untergrenze ist 0,05 Gew.-%.

Grundsätzlich ist es aber auch möglich, als Ausgangsstoffe für die Dotierung nicht Borate, sondern die Oxide zu verwenden. Es empfiehlt sich

dabei, die Einzelmengen stöchiometrisch aufeinander abzustimmen.

Herstellung

Die Herstellung erfolgt in an sich bekannter Weise. Beispielsweise wird das in der EP-PS 19 327 beschriebene Verfahren angewendet. Die Gläser werden dabei in einer Wasserstoff/Helium-Atmosphäre erschmolzen, wobei als Quarzsand IOTA-Sand verwendet werden kann, dem die Borate zugemischt werden.

Patentansprüche

1. Erdalkalioxid enthaltendes Quarzglas, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dotierstoffe Erdalkalioxide und gleichzeitig Boroxid in einer Gesamtmenge bis zu 0,8 Gew.-% enthält.
2. Quarzglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil dieser Dotierstoffe dem Quarzglas als Borate zugesetzt ist.
3. Quarzglas nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Quarzglas zwischen 0,05 und 0,8 Gew.-% Erdalkaliborate enthält.
4. Quarzglas nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierstoffe als Meta- oder Tetraborate zugesetzt sind, also als stöchiometrisch zusammengesetzte chemische Verbindungen.
5. Quarzglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinheit des als Ausgangsstoff verwendeten Quarzpulvers 99,99 mol-% SiO_2 beträgt.
6. Quarzglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Erdalkalioxide BaO , SrO , CaO und/oder MgO verwendet werden.
7. Quarzglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß weitere Dotierstoffe zugesetzt sind.
8. Gegenstände, die völlig oder teilweise aus einem Quarzglas entsprechend einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt sind.

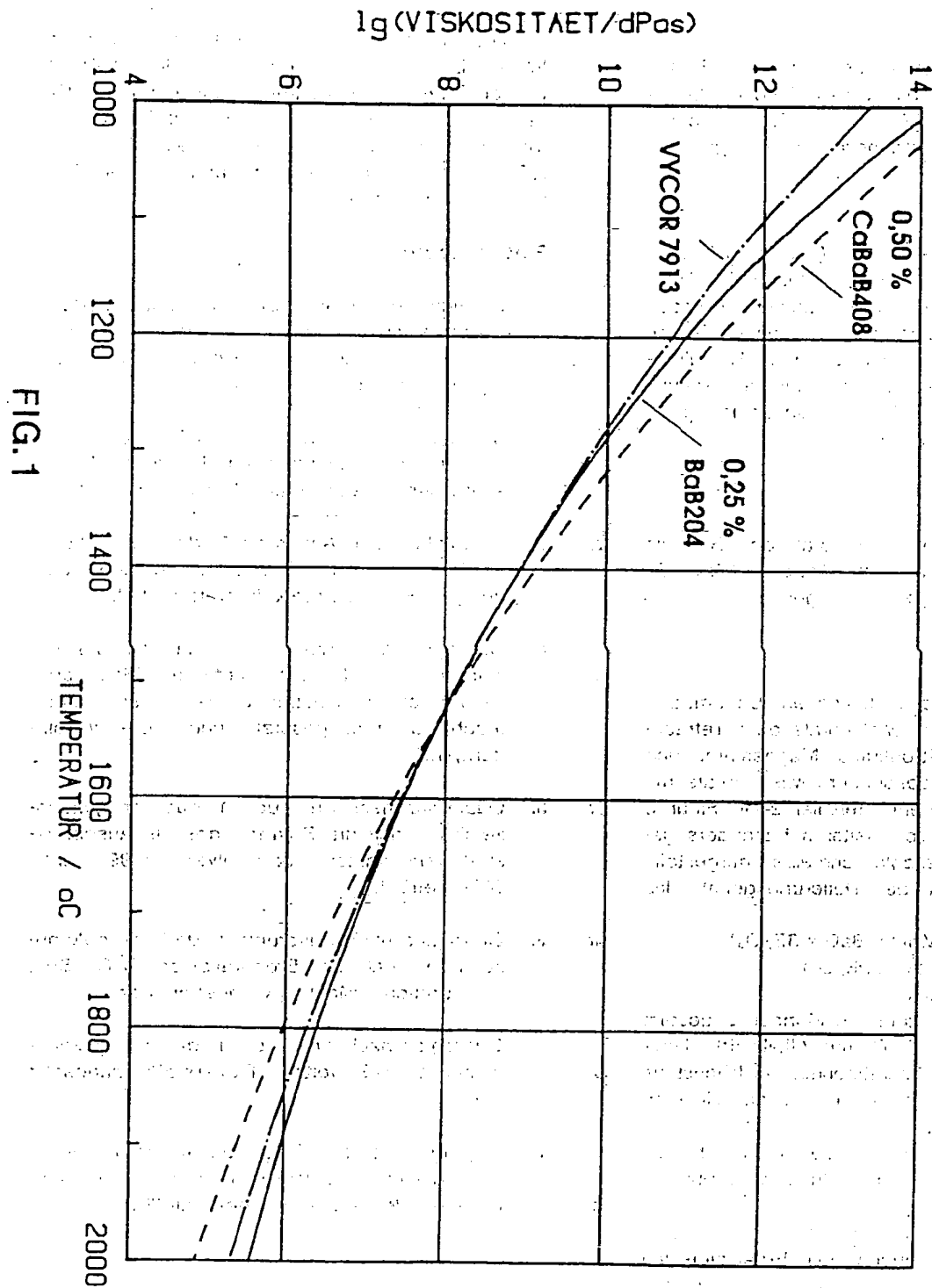
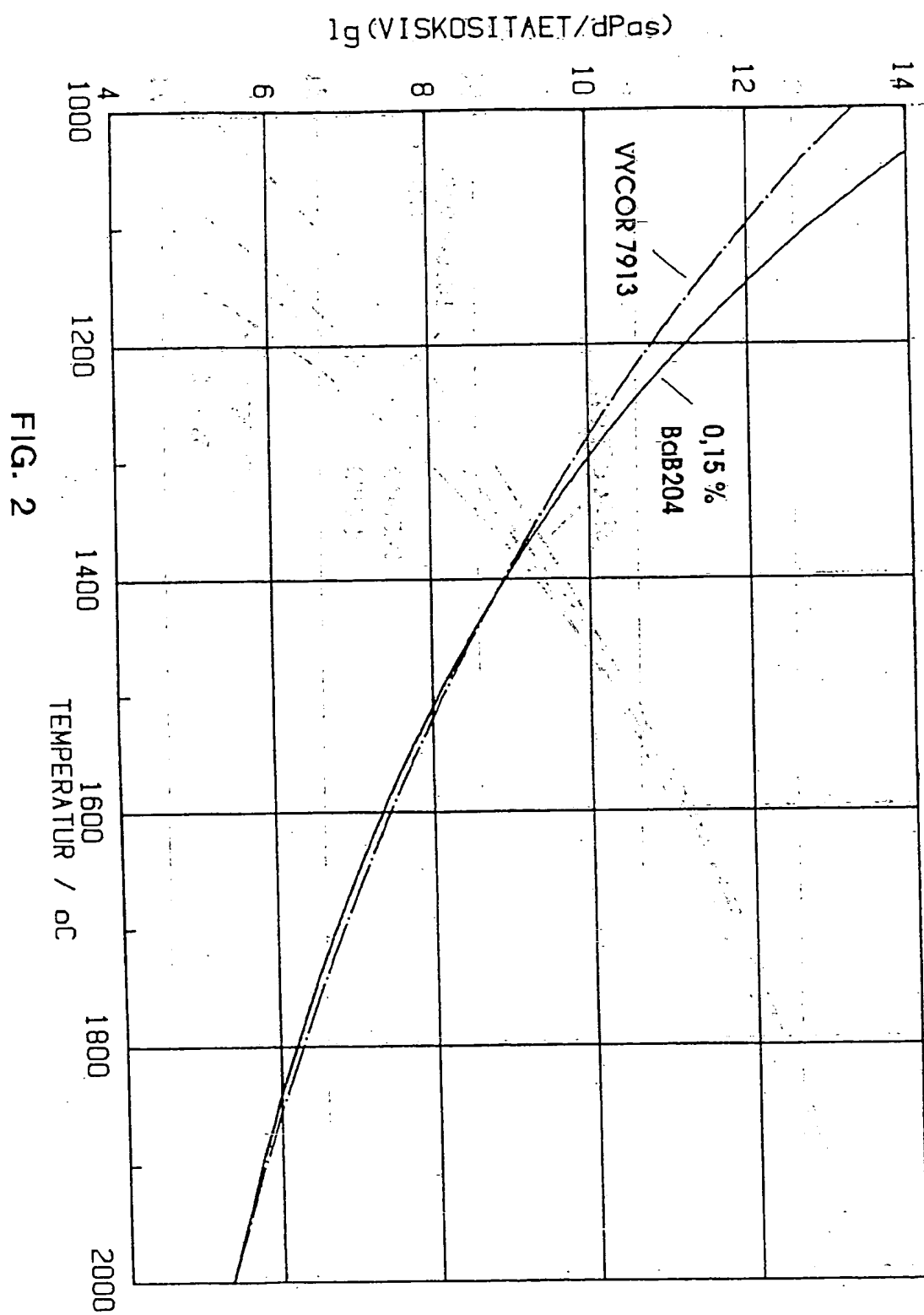


FIG. 1



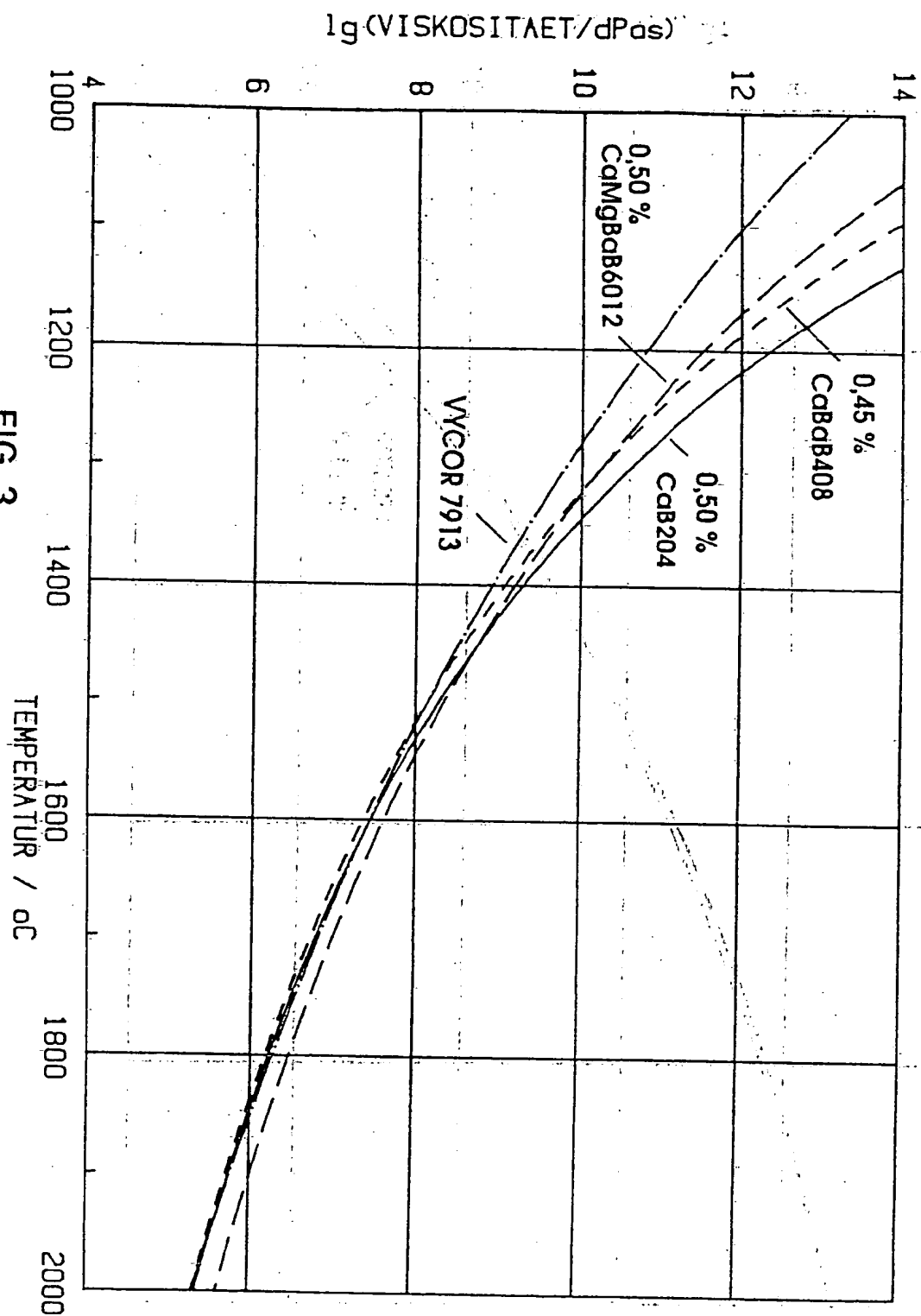


FIG. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
-EP 93 11 8937

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D, A	EP-A-0 019 327 (NV PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 17 * ---	1-8	C03C3/06
A	EP-A-0 032 763 (NV PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN) * Seite 2, Zeile 2 - Zeile 33 * ---	1-8	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8407, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 84-040297 & JP-A-59 003 042 (TOSHIBA CERAMICS KK) 9. Januar 1984 * Zusammenfassung * ---	1-8	
A	US-A-3 113 855 (ELMER) * das ganze Dokument * -----	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchezort	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	10. März 1994	Van Bommel, L	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1500 (12/91) (P/C/CB)